Strukturen und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze höherer Fettsäuren

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

JOACHIM STAUFF
aus Bielefeld

Tag der Promotion: 10. Dezember 1936
Tag der mündlichen Prüfung: 1. April 1936

Druckerei Gustav Bentrup, Bielefeld

535

Referenten: Professor Dr. Thiessen
Professor Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt

Einleitung:

Die Notwendigkeit einer Untersuchung des Feinbaus von Mizellkolloiden, insbesondere von Alkalisalzen höherer Fettsäuren. . .

Thema:

Strukturen und Umwandlungen kristallisierter Salze höherer Fettsäuren . . . . . .

1. Darstellung des Kristallmaterials . . . . . .
2. Strukturuntersuchung der aus Alkohol kristallisierten Seifen (Na-Stearat) . . . . . .
3. Veränderungen der kristallisierten Seifen beim Erhitzen . . .
4. Strukturuntersuchung der durch Erhitzen umgewandelten Seife (Na-Stearat) . . . . . .
5. Röntgenuntersuchung des Na-Palmitats . . . . . .
6. Erörterung der Strukturen und der Ursachen des Auftretens verschieden stabiler Modifikationen sowie des Mechanismus der Umwandlung . . . . . .

Zusammenfassung . . . . . .

Indizierungstabellen . . . . . .

Literaturverzeichnis . . . . . .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0036

Einleitung

Die exakte Untersuchung der Eigenschaften kolloider Zerteilungen setzt die genaue Kenntnis der stofflichen Natur der Partikeln und ihrer Aenderungen voraus. Denn im allgemeinsten Fall ergeben sich die an Kolloiden beobachteten Erscheinungen als verwickeltes Zusammenwirken physikalischer und chemischer Einflüsse. Die Schwierigkeit der Unterscheidung der einzelnen Einwirkungen ist besonders groß bei den organischen Mizellkolloiden, bei denen man mit dem chemischen Reaktionsvermögen der Teilchensubstanz durchweg stark rechnen muß. Das übersichtlichste und entwicklungsfähigste Modell eines Mizellkolloids ergibt sich in den Alkalisalzen der höheren normalen Fettsäuren (Seifen). Es hat sich indes auch an diesem scheinbar einfachen System ergeben, daß man mit verwickelten Zustandsänderungen rechnen muß; denn die Erfahrung lehrte Erscheinungen kennen, die nur durch Aenderungen im Gefüge des Kernes der Mizelle erklärt werden können.

An den Seifen wurde die Kristallnatur der Mizellkerne bereits durch ultramikroskopische Beobachtungen (1) wahrscheinlich gemacht; der exakte Nachweis ließ sich durch röntgenographische Untersuchungen erbringen (2). Das Material der Teilchen unterliegt beim Schmelzpunkt der Fettsäuren, die den Salzen jeweils zugrunde liegen, einer charakteristischen Umwandlung. (8). Diese konnte näher ergründet werden durch die Untersuchung erzwungen oder freiwillig orientierter ultramikroskopisch kleiner stäbchenförmiger Teilchen. Darüber hinaus war aber mit weiteren Komplikationen im Gitter der fettsauren Salze bei Temperaturen zu rechnen, die weit unterhalb des eben bezeichneten Umwandlungspunktes liegen. Im besonderen ließ sich das Auftreten von Modifikationen verschiedenen Energieinhalts vermuten. Hinweise darauf ergeben sich aus der Erfahrung, daß die höheren Fettsäuren, deren Ester und die entsprechenden Alkohole in verschiedenen Formen auftreten können.

Eine unumgänglich notwendige Voraussetzung für die genaue Erforschung derartiger Zustandsänderungen ist die Vermessung wohl-

definierter guter Kristalle der fettsauren Salze von mindestens mikroskopischen, am besten aber makroskopischen Dimensionen. Ihre Herstellung führte indes über ganz außerordentliche Schwierigkeiten; nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es jedoch, ein Verfahren zur Darstellung derartiger Kristalle von Natriumsalzen langkettiger normaler Fettsäuren auszubilden.

Die nachfolgenden mitgeteilten Untersuchungen konnten zeigen, daß die Natriumsalze normaler höherer Fettsäuren bereits unterhalb der genotypischen Umwandlung in zwei Modifikationen auftreten, die durch eine monotrope Umwandlung getrennt sind. Es gelang, den räumlichen Feinbau beider Modifikationen genau zu vermessen und den Energieinhalt der beiden verschieden stabilen Formen im Zusammenhang mit den äußeren Bedingungen ihrer Entstehung und Umwandlung zu erklären.

1. Darstellung des Kristallmaterials.

Um die Natriumsalze von Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure zur Kristallisation zu bringen, mußten diese Stoffe in größtmöglicher Reinheit dargestellt werden. Durch Umkristallisieren der handelsüblichen Seifen bzw. Fettsäuren kommt man nicht zum Ziele; der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Salze der höheren Fettsäuren untereinander und mit den Fettsäuren selbst Mischkristalle bilden. Es wurden daher die zu untersuchenden Stoffe auf einem sicher zum Ziele führenden Umwege dargestellt: Aus der Fettsäure wurden die Aethyl- bzw. Methylester hergestelllt, mehrfach gereinigt und zu fettsauren Salzen verseift.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Handelsüblich reinste Stearinsäure (bzw. Palmitinsäure, Myristinsäure) wurden dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Stearinsäure wurde mit 3 % igem salzsaurem Aethylalkohol, Palmitin- und Myristinsäure auf gleiche Weise, jedoch mit Methylalkohol verestert. Die Ester wurden nach einer Kristallisation aus Alkohol mehrfach einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, welche die wirklich zuverlässige Reinigungsmethode der Ester ist. (Smith, 3)

Die Ester kristallisierten in großen, gut ausgebildeten Kristallen und zeigten (der flüssige Myristylester ausgen.) die von Smith (3) angegebenen Schmelzpunkte.

Diese reinen Ester wurden mit alkoholischer Natronlauge bei Wasserbadtemperatur verseift; mittels Durchleiten von kohlensäurefreiem Stickstoff wurde die Kohlensäure der Luft ferngehalten. Man erhielt dabei die fettsauren Salze in den bekannten Formen von festen undurchsichtigen Massen. Beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Stickstoff bildet sich ein durchscheinendes Gel, welches nach Absaugen der Mutterlauge auf die gleiche Weise noch dreimal umkristallisiert wurde. Beim Stehenlassen eines solchen Alkogels in der Kälte unter Stickstoff erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols schöne blättchenartige Kristalle, die beim Na-Stearat teilweise Einkristalle darstellen. Beim Myristat kommt man auf diese Weise nicht zu Kristallen; durch die beträchtliche Löslichkeit des Salzes in Alkohol erhält man immer zusammenklebende feste Massen. Es konnten jedoch unter dem Mikroskop Kriställchen beobachtet werden, die nach sehr langem Stehen einer verdünnten alko-

holischen Myristatlösung im Eisschrank entstanden waren. Kristalle von Na-Stearat und Na-Palmitat wurden nicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung in der Wärme eintrocknen ließ.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte beobachtet werden, daß die erste Abscheidung von fester Substanz bei Na-Stearat immer unterhalb 50°, bei Na-Palmitat immer unterhalb 40° und bei Na-Myristat unterhalb 30° erfolgt. Die Löslichkeit der Substanzen muß oberhalb der genannten Temperaturen eine beträchtliche Zunahme erfahren, was bei der Sprunghaftigkeit der Aenderung einem besonderen Umstande, z. B. Bildung einer neuen Modifikation zuzuschreiben sein könnte. Durch die folgenden Untersuchungen findet diese Annahme ihre Bestätigung.

In der Lösung selbst erhielt man von Na-Stearat Kristalle in Form von sehr dünnen Blättchen und Sternchen, wenn man der Lösung von vornherein einige Milligramme Harnstoff zusetzte.

2. Strukturuntersuchung der kristallisierten Seife.

Das aus Alkohol gewonnene kristallisierte Na-Stearat enthielt zahlreiche gut ausgebildete Kristalle, darunter auch gut abtrennbare Einkristalle. Diese zeigten eine im Mikroskop deutlich erkennbare fehlerfreie Tracht ohne Verwerfungen und Aufwachsungen und löschten polarisiertes Licht vollkommen einheitlich aus. Obwohl solche gut ausgebildeten Kristalle nur die Größe von etwa 0,5—1 mm Länge, 0,2—0,3 mm Breite und 0,02 mm Dicke besaßen, reichten sie zu einer Untersuchung der Struktur mit Röntgenstrahlen vollkommen aus. Na-Palmitat bildet keine Einkristalle, sondern verworfene und gespaltene, drusenartige Aggregate, die eine genaue Röntgenuntersuchung unmöglich machten; bei Na-Myristat war das kristalline Material für Röntgenaufnahmen nicht brauchbar. Wegen des vorliegenden, gut ausgebildeten Materials von Na-Stearat wurden die nachfolgenden Untersuchungen an diesem ausgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse können ohne Bedenken auf die beiden anderen Substanzen erweitert werden; denn die langkettigen Paraffinderivate unterscheiden sich erfahrungsgemäß nur in den Eigenschaften, die durch die Kettenlänge bedingt sind, sofern man die Verbindungen mit grader bzw. ungrader C-Atomzahl in eine homologe Reihe zusammenfaßt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Na-Stearat, wenn von anderen nicht ausdrücklich die Rede ist. —

Na-Stearat und -Palmitat wurden durch Analysen auf ihre Reinheit geprüft, wobei die Gehalte an C und H durch Verbrennungen

bestimmt wurden, die Werte von Na durch eine konduktometrische Titration einer sehr verdünnten Seifenlösung erhalten wurden.

Analysenergebnisse.

Na-Stearat

%	C	H	Na
ber.	70,80	11,06	7,53
gef.	70,37	11,41	7,50

Na-Palmitat

%	C	H	Na
ber.	69,1	11,26	8,28
gef.	68,78	11,14	8,24

Es handelt sich bei den Substanzen um reines neutrales Na-Stearat bzw. -Palmitat ohne Kristallalkohol.

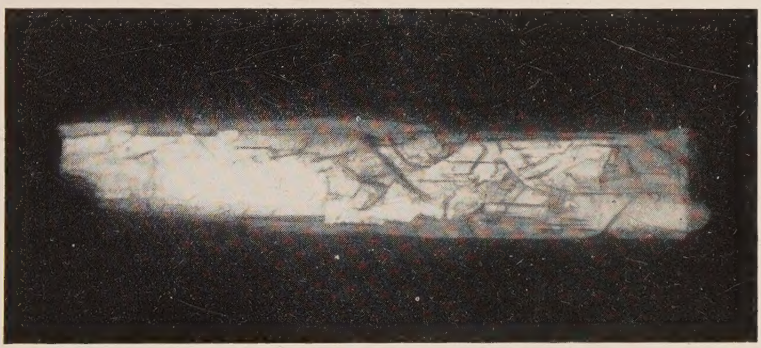


Abb. 1 a

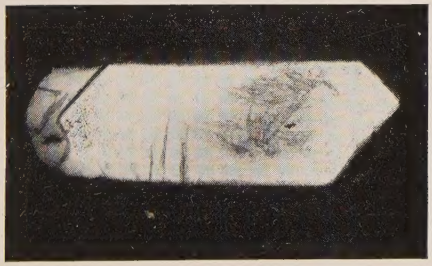


Abb. 1 b

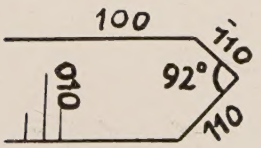


Abb. 1 c

Abb. 1 Kristalle von aus Alkohol kristallisiertem Na-Stearat in Richtung der Blättchennormalen aufgenommen.
a. Paket von Kristallblättchen
b. Einkristall c. Bezeichnung der Flächen des Einkristalls

Abb. 1 zeigt eine Aufnahme von den Kristallen, und zwar ein Paket von Blättchen (Abb. 1 a) und einen Einkristall (Abb. 1 b), betrachtet in Richtung der Blättchennormalen. Die Begrenzungswinkel zwischen (0 1 0) und (1 0 0) betragen 90 °. Der andere Winkel, der auch auf der Abb. 1 zu erkennen ist, beträgt 92,7 ° und ist, wie die nachfolgende röntgenographische Untersuchung zeigte, der Winkel zwischen (1 1 0) und $(\overline{1}\,1\,0)$. Er stimmt mit dem röntgenographisch gemessenen (92,5 °) gut überein. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtes liegt genau rechtwinklig zu den bevorzugten kristallographischen Richtungen.

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv, da die Farben steigender Ordnung bei konoskopischer Beobachtung und zwischengeschaltetem Gips Rot I parallel n (α) liegen.

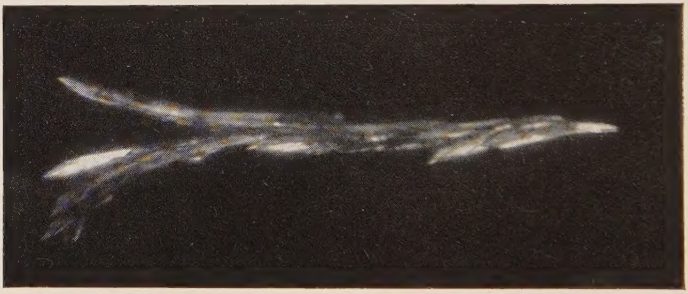


Abb. 2 Kristallblättchenpaket von Na-Stearat, in Richtung der Blättchenebene aufgenommen.

Abb. 2 zeigt die häufigste Erscheinungsform der Kristalle in Richtung parallel der Blättchenebene photographiert. Die Blättchen zeigen eine außerordentlich leichte Spaltbarkeit in dieser Richtung; sie blättern mühelos auseinander, was durch die Art des Gitterbaus durchaus verständlich ist. (Dieselbe Erscheinung wurde bei Fettsäurekristallen beobachtet und erklärt [4]). Die Auslöschung des polarisierten Lichtes in der Fläche (1 0 0) ist ebenfalls rechtwinklig. In der Fläche (0 1 0) konnte die Auslöschung wegen der Form der Blättchen leider nicht festgestellt werden. Das Kristallsystem ließ sich auf diese Weise nicht eindeutig bestimmen, die Mindestsymmetrie ist danach jedoch monoklin.

Zur genauen Strukturuntersuchung wurden nun von optimal ausgebildeten Kristallen Röntgenaufnahmen nach der Methode von Laue und nach der Drehkristallmethode gemacht. Die Laue-Aufnahmen dienten nur zur Feststellung der Symmetrie und ergaben, daß das aus Alkohol kristallisierte Na-Stearat dem rhombischen System angehört. Zu den Drehkristallaufnahmen diente eine Kammer von E. Franke (5) mit einem Durchmesser von 114,4 mm, die es erlaubte, großen Gitterkonstanten entsprechende sehr kleine Reflexionswinkel zu vermessen. Wesentlich war die Vermeidung der diffusen Schwärzung des Photogramms um den Durchstoßpunkt des Null-Strahls durch Evakuieren der Kammer und Verwendung einer Null-Strahl-Blende. Die inneren, dem Null-Strahl am nächsten gelegenen Reflexe wurden so mit großer Klarheit aufgenommen. Auf dem Deckel der Kammer war die Drehvorrichtung angebracht, die dem Arbeiten im Vakuum entsprechend konstruiert sein mußte. Ein Goniometerkopf war auf einer Achse befestigt, die ihrerseits in einem doppelten Kugellager gelagert war. An der Achse war ein Eisenanker befestigt, und das Ganze befand sich in einem Gehäuse des Kammerdeckels. Beim Drehen eines sich außerhalb des Gehäuses befindenden starken permanenten Magneten wurde der Eisenanker und damit der Goniometerkopf mitgedreht. Nach Aufsetzen des am Rande gefetteten Kammerdeckels hatte man einen gut abgedichteten Raum, der nur einmal vor der Aufnahme ausgepumpt zu werden brauchte.

Die Justierung der Kristalle, die wegen ihrer Kleinheit außerordentlich schwierig war, erfolgte in der üblichen Weise mittels Mikroskops und Fernrohrs durch direkte Beobachtung und Beobachtung der Wanderung eines Lichtreflexes. Eine Feinjustierung wurde durch kurzbelichtete Probeaufnahmen in der Kammer durchgeführt.

Als Quelle für die Röntgenstrahlung diente ein offenes Seemann-Röntgenrohr (1934), das durch eine besondere Anordnung der Kathode einen außerordentlich intensiven und scharfen Brennfleck (Strichfokus) besaß*). Man kam dadurch mit verhältnismäßig kurzen Belichtungszeiten aus. Als Strahlung diente Cu-Kα-Strahlung. Einige Auf-

*) Die Anordnung wurde von Herrn Dr. W. Wittstadt am hiesigen Institut konstruiert.

nahmen wurden mit Fe-Kα-Strahlung an einem technischen Siemens-Rohr gemacht.

Abb. 3—5 Drehkristallaufnahmen von kristallis. Na-Stearat.

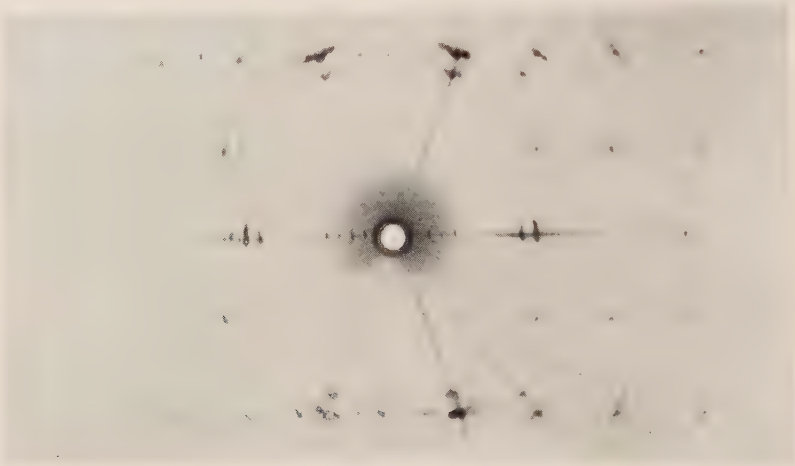


Abb. 3 Drehung um die a-Achse, Kammerdurchmesser: 114,4 mm

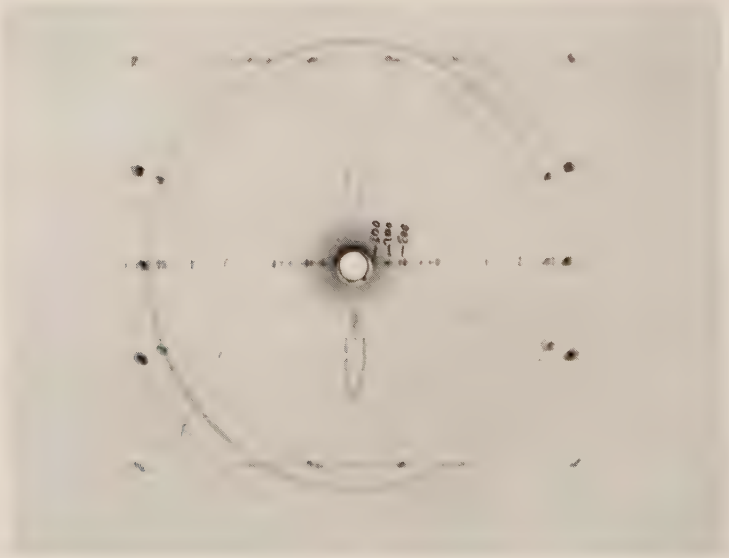


Abb. 4 Drehung um die b-Achse, Kammerdurchmesser: 114,4 mm
(Die Ringe rühren vom Klebwachs her.)

Eine Aufnahme bei Drehung um die Richtung der a-Achse der Elementarzelle zeigt Abb. 3.

Die innersten, dem Null-Strahl am nächsten gelegenen Reflexe entsprechen den groben Gitterkonstanten und sind (auf dem Original) deutlich von der zweiten bis zur neunzehnten Ordnung verfolgbar. Außer dieser Aufnahme wurden noch Aufnahmen bei Drehung um die b-Achse und um 110 gemacht. Abb. 4 zeigt die Aufnahme um die Drehrichtung der b-Achse.

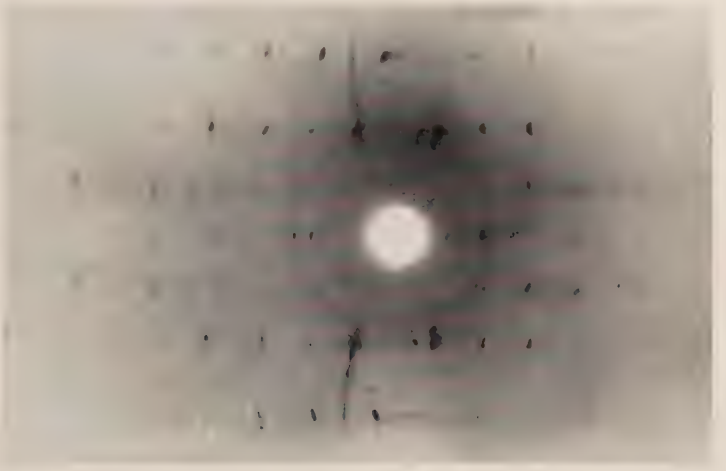


Abb. 5 Drehung um die a-Achse, Kammerdurchmesser: 66,7

Aufnahme in einer Kammer von 66,7 mm Durchmesser um die Drehrichtung der a-Achse.

Die Identitätsabstände der drei Aufnahmen wurden bestimmt zu

$$a = 8{,}04;\ b = 9{,}24;\ d_{110} = 12{,}25;$$
$$c = 51{,}77\ \text{Å}.$$

Die Strukturanalyse des Na-Stearats wurde bis zur Bestimmung der Raumgruppe durchgeführt. Die Bestimmung der Atomlagen ist in dem Rahmen dieser Arbeit nicht genau durchgeführt, da es hier nur auf eine bestimmte Feststellung bezüglich der Symmetrie der Raumgruppe ankam, um gewisse nachher erörterte Eigentümlichkeiten zu erklären.

Die doppelte Kettenlänge der Stearinsäure beträgt nach (9) 48,84 Å, der Atomradius des Natriums ist 1,89 Å. Letzterer zweimal

eingesetzt würde die gesamte doppelte Kettenlänge des Na-Stearats zu 52,7 Å ergeben. Wegen der Differenz von 1 Å gegenüber der gefundenen Gitterkonstante könnte man annehmen, daß c nicht der Kettenlänge entspräche. Die Kette könnte etwas geneigt auf ihrer Grundfläche (001) stehen, der Abstand dieser Netzebenen dadurch etwas kleiner sein und der Kristall dem monoklinen System angehören. Die restlose Indizierung der Reflexe auf den Drehkristallaufnahmen gelingt aber mittels der quadratischen Form für das rhombische System. Auch lassen Laue-Aufnahmen die Symmetrie des rhombischen Systems deutlich erkennen. Die Gitterkonstante c stellt daher die wahre Länge zweier Na-Stearat-Molekülketten dar, wie sie sich im Gitter anordnen. Die Differenz der berechneten und der gefundenen Werte führt daher zu dem Schluß, daß das Natriumatom nicht mit seinem Mittelpunkt in der Verlängerung der Kettenachse liegt. Weiterhin wäre möglich, daß Polarisationseffekte das Atom erheblich deformieren.

Bei der Drehaufnahme um (1 1 0) wurde ein Identitätsabstand d = 12,25 gefunden, ein basiszentriertes Gitter kann also nicht vorliegen, denn der Abstand entspricht der wirklichen Diagonalenlänge der Grundfläche der Elementarzelle.

$$\sqrt{9{,}24^2 + 8{,}04^2} = 12{,}26.$$

Die Berechnung der Anzahl der Moleküle aus der w. u. bestimmten Dichte, dem Molekulargewicht, dem Elementarzellenvolumen und der Masse des Wasserstoffatoms ergab, daß 8 (ber. 7,94) Moleküle in der Zelle vorhanden sind. Da immer 2 in der c-Achse liegen, muß das Gitter eine „Basis" wegen der 4 noch verbleibenden Punktlagen besitzen. Die Translationsgruppe ist jedoch Γ_0.

Aus den auf der Aufnahme fehlenden Reflexen konnte die für diese Auslöschungen charakteristische Raumgruppe bestimmt werden*).

Die Zahl der Moleküle pro Zelle und die Tatsache, daß zwei Moleküle in Richtung der c-Achse hintereinander angeordnet sind (s. w. u.), ermöglichen eine Einschränkung der möglichen Raumgruppen auf D_{2h}^{1} und D_{2h}^{5} und der wahrscheinlichen Raumgruppen auf D_{2h}^{9}. Der Strukturfaktor von D_{2h}^{5} müßte aber für (h k 0); h = un-

*) Hierzu wurden die Auslöschungstabellen von K. Herrmann, (Z. f. Krist., 68, 289.) und die Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung benutzt.

grade = Null werden, jedoch treten in unseren Aufnahmen alle Reflexe von (h k 0) auf.

Die Intensitätsverhältnisse werden durch den Strukturfaktor der Raumgruppe D_{2h}^{9} für die Basiskoordinaten $x \approx 0.275$ $y \approx 0.32$ richtig wiedergegeben, so daß anzunehmen ist, daß die Raumgruppe D_{2h}^{9} den Verhältnissen entspricht.

Tabelle II.

Intensitäten der Reflexe (h k 0)

Ind.	Intens. ber.	Intens. beob.
2 0 0	400	s. st.
0 2 0	380	s. st.
1 1 0	5	s. schw.
1 2 0	38	schw.
1 3 0	12	s. schw.
2 1 0	416	s. st.
2 2 0	230	st.

3. Veränderungen der kristallisierten Seifen beim Erhitzen.

Durch die Untersuchungen von Thiessen und seinen Mitarbeitern (10) ist bekannt, daß genotypische Effekte an fettsauren Salzen auftreten, das heißt, daß die Struktur einer Substanz, — des fettsauren Salzes —, in dem Punkt eine Veränderung erleidet, an welchem die Stammsubstanz, — die Fettsäure —, ebenfalls eine Veränderung in ihrem Gefüge aufweist. (Am Schmelzpunkt der Fettsäure beginnt das Gitter des Salzes sich in einer Kristallrichtung zu desorientieren.) Weiterhin konnte F. Dupré La Tour (6) durch Röntgenuntersuchungen die Umwandlungspunkte der schon länger als polymorph bekannten Fettsäuren festlegen. Es sollte daher wahrscheinlich sein, daß außer bei den Schmelzpunkten auch bei den Umwandlungspunkten der Fettsäuren an den Salzen irgendwelche Veränderungen im Kristallgefüge hervortreten würden.

In der Tat konnte beim Erhitzen einer kristallisierten Seife im Schmelzpunktsröhrchen beim Na-Stearat bzw. -Palmitat bei etwa 50° bzw. 42° ein Effekt beobachtet werden, der sich in einer Formveränderung der Kriställchen äußerte. Sie begannen sich plötzlich zu krümmen und auseinanderzuspreizen. Beim wiederholten Abkühlen

und Erhitzen zeigten sie diese Erscheinungen nicht mehr. Noch besser konnte man diesen Vorgang im Mikroskop verfolgen, wozu dieses mit einem heizbaren Objekttisch versehen wurde. Wieder konnten bei den genannten Temperaturen die beschriebenen Erscheinungen beobachtet werden, die außerordentlich plötzlich eintraten. Beim Betrachten des Vorgangs im polarisierten Lichte unter Zwischenschalten eines Gipsblättchens Rot I. wurde festgestellt, daß die Interferenzfarbe von blau nach gelb je nach der Lage des Kriställchens spontan umschlug, was bedeuten würde, daß der Charakter der Doppelbrechung sich umgekehrt hat. Beim Abkühlen änderte sich nichts mehr, ebenso beim nochmaligen Erhitzen. Bei den genannten Temperaturpunkten tritt also eine nicht reversible Umwandlung auf. — Daß wir es nicht mit einem Vorgang wie bei der Umwandlung am Schmelzpunkte der Fettsäure zu tun haben, zeigte die Untersuchung mit einem Babinet-Kompensator (7). Die Doppelbrechung bleibt bis zur Umwandlung konstant, ändert sich plötzlich und ist dann weiter konstant, bis die genotypische Umwandlung ein langsames Absinken verursacht*).

An einem Umwandlungspunkte müßte eine der Umwandlungswärme entsprechende Wärmeabgabe bzw. -Aufnahme erfolgen. Die Temperatur-Zeit-Kurven müßten bei der Erhitzung oder Abkühlung der Substanz Haltestrecken an dem Umwandlungspunkte aufweisen.

Es wurden deshalb in einer geeigneten empfindlichen Vorrichtung Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Na-Stearat und Na-Palmitat aufgenommen. Als Erhitzungsgefäß diente ein verzinnter Messingzylinder von etwa 10 ccm Fassungsvermögen mit einer auf Asbest angebrachten Heizwicklung. Das Gefäß konnte durch einen Deckel verschlossen werden, in welchem sich Durchführungen mit Porzellanrohren für drei Thermoelemente befanden. Diese reichten verschieden tief in die Substanz hinein, und die an verschiedenen Stellen vorgenommenen Temperaturmessungen wurden durch Hintereinanderschalten der Thermoelemente summiert. Die Eichung der Thermoelemente erfolgte durch Aufnahmen der Schmelzpunktshaltestrecken von reiner Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure. Zur Mes-

*) Letztere Untersuchung konnte nur beim Na-Stearat vorgenommen werden, da vom Na-Palmitat nicht genügend große gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung standen.

sung wurde das Gefäß in Watte verpackt und in ein Dewargefäß gebracht. Die Kurven (Abb. 6 und 7) zeigen bei den für die einzelnen Salze charakteristischen Temperaturen bei der Erhitzung eine deutliche Haltestrecke, die Abkühlungskurven verlaufen vollkommen kontinuierlich, ebenso die Kurven bei wiederholter Erhitzung. Die Umwandlung ist also auch hier deutlich irreversibel.

Es warf sich nun von selbst die Frage auf, wie die Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen sind, die sich ineinander umwandeln. Die ursprüngliche, aus Alkohol kristallisiert erhaltene Form sei mit α, die durch Erhitzen entstehende mit β bezeichnet. In bezug auf die Stabilität bestehen folgende Möglichkeiten, die geprüft werden müssen.

1. Der Umwandlungspunkt ist ein solcher von zwei partiell stabilen Formen, deren eine, die α-Form, bei niedriger und deren andere — β — bei höherer Temperatur beständig ist. Er liegt auf einer Gleichgewichtskurve. Die an sich reversible Umwandlung erscheint durch Hemmungen nicht reversibel, weil die β-Form sich stark unterkühlen läßt und wegen mangelnder Kristallkeimbildung und unendlich langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit sich nicht umwandelt.

2. Der Umwandlungspunkt liegt nicht auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen. Die Umwandlung ist tatsächlich irreversibel, und der Punkt hat keine ausgesprochene thermodynamische Bedeutung. Einzig die Umwandlungsgeschwindigkeit erfährt bei dieser Temperatur einen sehr großen Anstieg. In diesem Fall kann entweder die α-Form total instabil sein, d. h. sie kann überhaupt nicht mit β ins Gleichgewicht kommen, oder sie kann partiell instabil sein, d. h. sie besitzt bei höherem Druck ein Zustandsfeld in der p,T-Ebene, in welchem sie stabil ist und welches durch eine Gleichgewichtskurve vom β-Zustandsfeld getrennt ist.

Um zwischen diesen Fällen unterscheiden zu können, wurden die folgenden Versuche ausgeführt: In einem Thermostaten, der es erlaubte, mittels eines Kontaktthermometers die Temperatur auf 0,1° konstant zu halten, konnten die Substanzen auf beliebige Temperaturen erhitzt werden. Sie wurden dazu in ein mit Stickstoff gefülltes Glasröhrchen eingeschmolzen. Um zu entscheiden, ob die α- oder β-Form vorlag, konnte die Irreversibilität der Umwandlung herangezogen werden; das Röhrchen wurde zur Untersuchung jeweils

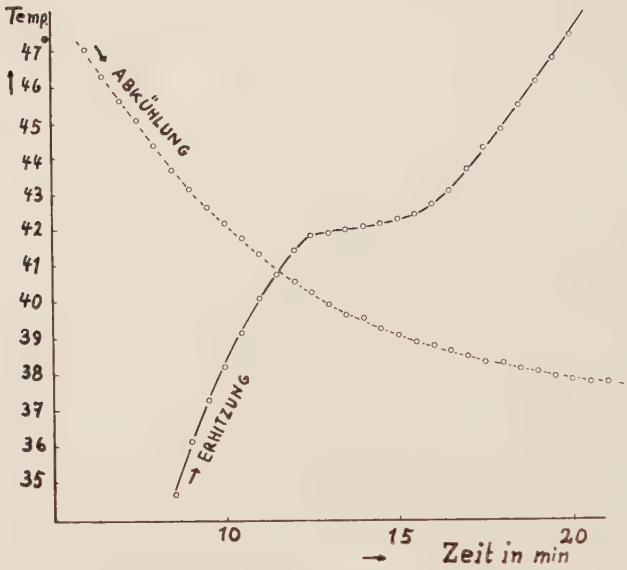


Abb. 6 Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Na-Palmitat

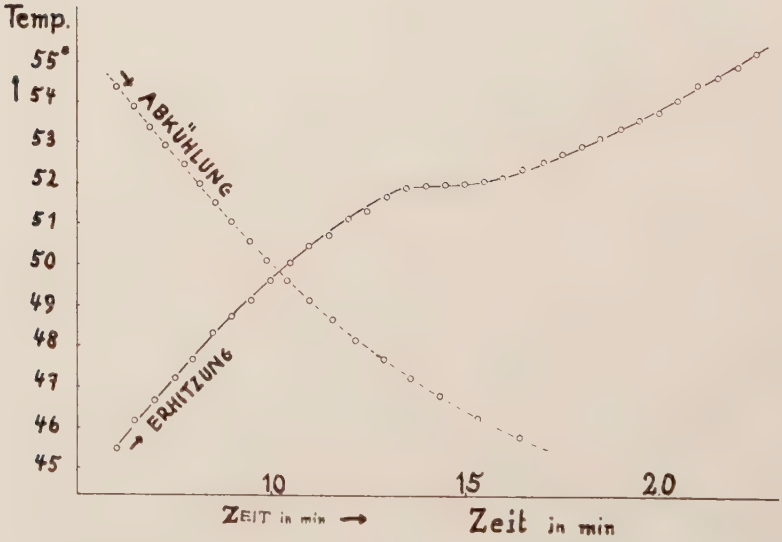


Abb. 7 Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Na-Stearat

herausgenommen und im Mikroskop betrachtet. — Die Doppelbrechung und einige charakteristische Rißkanten dienten zur einwandfreien Erkennung der Formen.

Im Fall 1 müßte die β-Form in die α-Form umwandelbar sein, wenn man die Keimbildung durch Impfen mit α-Substanz begünstigt, oder die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Tempern auf eine Temperatur nahe unter dem Umwandlungspunkt erhöht, oder schließlich beides zugleich macht. Impfen wie Tempern blieben aber ohne Einwirkung. β-Stearat bzw. (β-Palmitat) wurden mit α-Stearat bzw. α-Palmitat gemischt wochenlang stehen gelassen. Außerdem wurden die Mischungen eine Woche lang bis in unmittelbare Nähe des Umwandlungspunktes erhitzt. Eine Umwandlung war in keinem Falle zu beobachten*). Es ist also nicht wahrscheinlich, daß der Umwandlungspunkt auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen liegt.

Im Fall 2 könnte der Umwandlungspunkt durch eine besonders hohe Umwandlungsgeschwindigkeit vorgetäuscht werden, hervorgerufen durch zu schnelle Erhitzung. Da in diesem Falle das α-Stearat in dem ganzen Gebiet der p,T-Ebene des β-Stearates instabil sein müßte, sollte man durch Impfen mit β-Stearat bei der Kristallisation aus Alkohol die β-Form erhalten. Eine alkoholische Na-Stearatlösung wurde mit β-Stearat unterhalb des Umwandlungspunktes versetzt, jedoch konnte bei der Abscheidung immer nur α-Stearat beobachtet werden. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die thermodynamische Stabilität der reinen Phase, denn es besteht durchaus die Möglichkeit, daß das Lösungsmittel bei der Entstehung der Form eine Rolle spielt. Tatsächlich kristallisiert beim Umkristallisieren aus Benzol, in dem die Seifen in geringem Maße löslich sind, immer die β-Form bei niedriger Temperatur aus. — Die Umwandlungs*geschwindigkeit* müßte sich, falls sie *kontinuierlich* anstiege und der Umwandlungspunkt durch methodische Fehler vorgetäuscht wäre, verfolgen lassen; es müßte schon unterhalb des eigentlichen Umwandlungspunktes Umwandlungen zu beobachten sein, wenn man nur lange genug bei den entsprechenden Temperaturen verweilt. Bei mehrtägigem Tempern von α-Na-Stearat auf 30, 40, 45 und 50° war eine Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu beobachten. *Die Umwandlung tritt tatsächlich immer*

*) Diese Versuche wurden auch röntgenographisch kontrolliert.

wieder scharf an den angegebenen Punkten ein. Die Punkte konnten auf diese Weise durch sehr langsames Erhitzen genau festgelegt werden. Die Temperatur wurde hierzu in dem betreffenden Gebiet in einer halben Stunde immer um etwa 0,1 ° gesteigert. Als Umwandlungspunkt wurde die Temperatur bezeichnet, bei der die erste Veränderung wahrgenommen werden konnte.

Tabelle I.

Substanz	Zahl der C-Atome	Umw.Temp.	△ U.T.	Umw.T[1])
Na-Stearat	C_{18}	51,5		54
			8,8	
Na-Palmitat	C_{16}	42,7		53 od. 40
			8,7	
Na-Myristat	C_{14}	34,0		33 od. 24

Beim Na-Myristat (siehe Abb. 9) war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen von Kristallen und ihrer Kleinheit diese Methode die einzige, um die Umwandlung nachzuweisen und einen Temperaturpunkt festzulegen. Einige Kriställchen wurden hierzu auf einem Objektträger mit aufgekittetem Deckglas in den Thermostaten gehängt.

Da der festgestellte Umwandlungspunkt einem Punkt auf einer Gleichgewichtskurve nicht entspricht, muß also noch eine besondere Ursache vorhanden sein, welche die Umwandlung immer wieder an einem scharfen Punkte eintreten läßt. Es wäre deshalb möglich, daß die Schärfe des Umwandlungspunktes ihre Ursache in der Bildung einer intermediären, möglicherweise flüssigen Phase hat, die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt. (Siehe dazu S. 39.)

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, ob die α-Form total oder partiell instabil ist. Nach einer thermodynamischen Regel (8) heißt es, daß eine Form in bezug auf eine andere dann total instabil ist, wenn die spezifischen Volumina und die spezifischen Wärmen der instabilen Form größer als die der stabilen sind und daß sie partiell instabil ist, wenn sie kleiner als die der stabilen sind. Aus den unten angeführten Dichtemessungen ist zu erkennen, daß die α-Form ein kleineres spezifisches Volumen hat als die β-Form. Weiterhin ist aus der Verschiedenartigkeit der Neigungen der Er-

*) Umwandlungspunkte der entsprechenden Fettsäuren nach (6).

hitzungskurven (siehe Abb. 6 und 7) zu ersehen, daß die spezifische Wärme der α-Form ebenfalls kleiner ist als die der β-Form. Es ist also zu erwarten, daß bei höheren Drucken eine Gleichgewichtskurve der beiden Formen existiert.

Zur Berechnung der Anzahl der Moleküle, die in der Elementarzelle enthalten sind, wurde beim Na-Stearat eine Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode vorgenommen. Als Sperrflüssigkeit diente luftfreies Xylol. Die Dichten betragen für:

$$\alpha\text{-Na-Stearat} = 1{,}0361$$
$$\beta\text{-Na-Stearat} = 1{,}0335$$

Das Verhältnis der spezifischen Volumina von α und β ergibt aus den Dichten berechnet einen Wert von 1,023 und aus den Röntgenaufnahmen berechnet 1,021. Es ergibt sich also eine gute Uebereinstimmung der beiden Werte.

Um eine weitere Sicherstellung des Umwandlungspunktes vorzunehmen, wurde die T,v-Kurve für das Na-Stearat aufgenommen (siehe Kurve, Abb. 10). Es wurde dazu dasselbe Pyknometer benutzt, wie es für die Dichtebestimmung diente. Das gefüllte Pyknometer wurde bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit in einem Thermostaten belassen. Durch die Volumenänderung beim Erhitzen floß dann eine bestimmte Menge Flüssigkeit aus, die durch Rückwägung des erkalteten Gefäßes bestimmt werden konnte. Vor jeder Messung wurde das Pyknometer neu mit Xylol gefüllt. Bei einiger Uebung konnten innerhalb eines Milligramms konstante Werte erhalten werden. Diese Flüssigkeitsmengen, die dem Volumen des Na-Stearats direkt proportional waren, wurden gegen die Temperatur auf ein Koordinatensystem aufgetragen und ergeben die in Abb. X gezeigte Kurve. Der Unterschied im Gange der Kurve bei der Erhitzung und Abkühlung beweist ebenfalls die Monotropie der Umwandlung.

Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Stearate konnten aus den Kurven ebenfalls bestimmt werden. Dazu wurde die T,v-Kurve des Xylols im gleichen Pyknometer aufgenommen. Dadurch wurde die Kenntnis der Korrektur nicht notwendig, die durch die Berücksichtigung der Ausdehnung des Glasgefäßes anzubringen gewesen wäre. Es brauchten nur die verschiedenen Koeffizienten von-

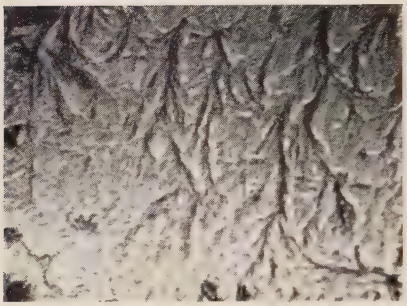


Abb. 8 Kristalle von Na-Myristat (Mikroaufnahme)

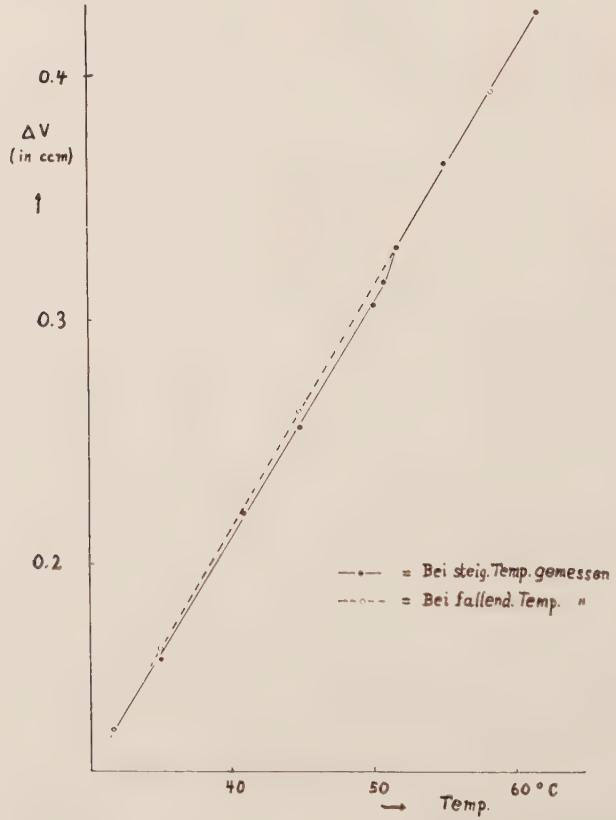


Abb. 9 Temperatur-Volumen-Kurve von Na-Stearat

einander abgezogen zu werden, um die Ausdehnungskoeffizienten der Stearate zu erhalten. Sie betragen für:

α - Na-Stearat: 9,44 . 10^{-4} ccm/Grad
β - Na- Stearat 9,64 . 10^{-4} ccm/Grad

4. Strukturuntersuchung der umgewandelten Seife.

Bei den Kristallen des Na-Stearats, die durch langsames Erhitzen erhalten wurden, waren die äußeren Formen die gleichen, wie die der α-Form, wenn auch beim schnellen Erhitzen eine beträchtliche Aenderung durch Verkrümmen und Verdrillen des Blättchens eintrat.

Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar. Beim sehr langsamen Erhitzen auf etwa 0,5 ° über den Umwandlungspunkt besitzen die Kristalle die Form, wie sie in Abb. 11 zu sehen ist.

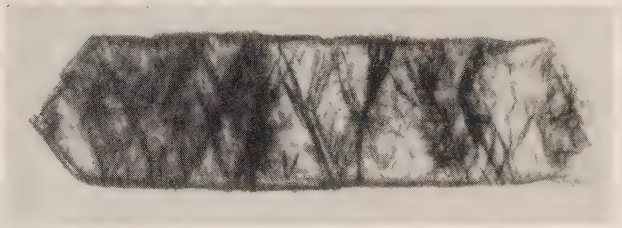


Abb. 10 Na-Stearat-Kristall, langsam erhitzt

Es treten Rißkanten auf, die überall einen konstanten Winkel miteinander bilden. Wesentlich ist auch, daß diese Kristalle die ursprüngliche Doppelbrechung scheinbar nicht geändert haben, doch dieser Eindruck ist nur durch eine veränderte Lage der Kristallite hervorgerufen. Bei schnellerem Erhitzen treten diese Rißkanten nicht auf, der Kristall ändert die Doppelbrechung in charakteristischer Weise (siehe S. 14) und zeigte unter gekreuzten Nicols eine lamellenartige Anordnung parallel (010), wie in Abb. 12 zu sehen ist. Diese Form ist in der Regel zu beobachten.

Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen ergab, daß die Struktur der schnell und langsam über den Umwandlungspunkt erhitzten Kristalle gleich ist und daß sie sich nur in der Anordnung der Kristallite relativ zur Erscheinungsform unterscheiden (vgl. S. 26).

Es wurden hier ebenso wie beim α-Stearat Drehkristallaufnahmen gemacht. Die Justierung nach verschiedenen Richtungen konnte natürlich nicht so genau durchgeführt werden, da scharf ausgebildete Kanten nicht vorhanden waren. Man mußte sich daher mit einer Justierung in e i n e r bevorzugten Richtung zufrieden geben. Das Ergebnis zeigen die Aufnahmen in Abb. 13 und 14.

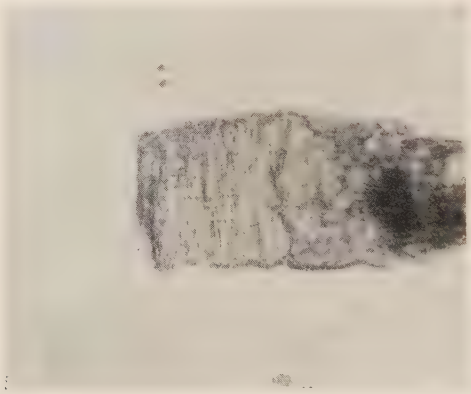


Abb. 11 Na-Stearat-Kristall, schnell erhitzt

Deutlich erkennbar ist der vollständig andere Charakter der Diagramme im Vergleich zum α-Stearat. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:

$$a = 7{,}80; \qquad b = 5{,}33; \qquad d_c = 46{,}10 \text{ Å}$$

es wird hierdurch vollauf bestätigt, daß es sich bei den erhitzten Kristallen um eine andere Modifikation handelt. Der Unterschied von der α-Form ist ganz beträchtlich. Das Wesentliche ist, daß die große Gitterkonstante vom β-Stearat erheblich kleiner ist als die vom α-Stearat. Die langen C-Atomketten können nach diesen Beobachtungen nicht in ihrer gestreckten Form auf der Basisebene senkrecht stehen, sondern müssen in einem bestimmten Winkel dazu geneigt sein. Bei der Annahme, daß die Kettenlänge in der β-Form die gleiche ist wie in der α-Form, müßte der Winkel $\beta = 63{,}0°$ betragen. Genau wurde der Winkel folgendermaßen bestimmt: Das β-Stearat gehört mindestens zum monoklinen System, wie aus der rechtwinkligen Auslöschung polarisierten Lichtes in der Fläche (0 0 1) geschlossen

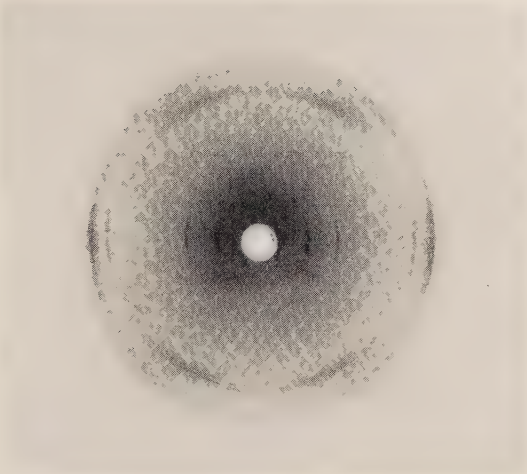


Abb. 12 Drehaufnahme von β-Na-Stearat. Drehung um die b-Achse

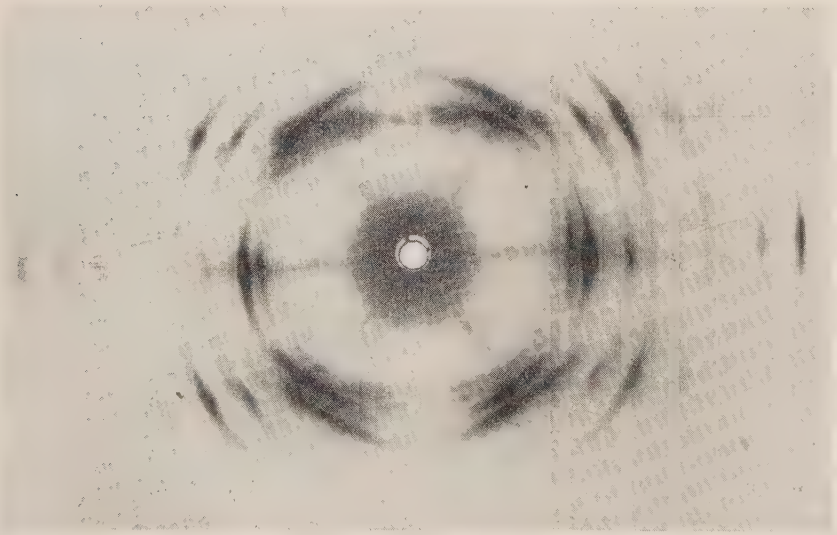


Abb. 13 Schwenkaufnahme von β-Na-Stearat um die b-Achse.
Schwenkbereich: 30–40°.

werden konnte. Man kann nun den Winkel bestimmen, in dem man für einige niedrige Indizes (h k 0) aus verschiedenen beobachteten $\sin^2\vartheta$ die entsprechenden β mittels der quadratischen Form für das monokline System berechnet*). Verschiedene Reflexe ergaben so den Wert 62,4°. Mit diesem Wert wurde nun auch die $\sin^2\vartheta$ von (h k l) berechnet und zeigten gute Uebereinstimmung mit den beobachteten Daten, wodurch die Kristallisation der β-Form im monoklinen System

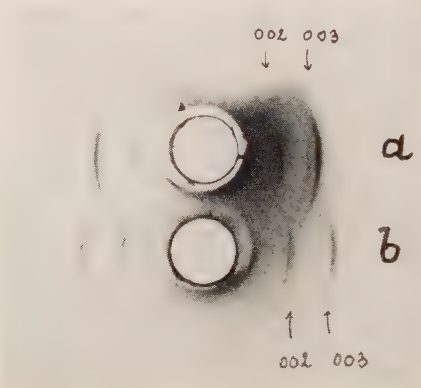


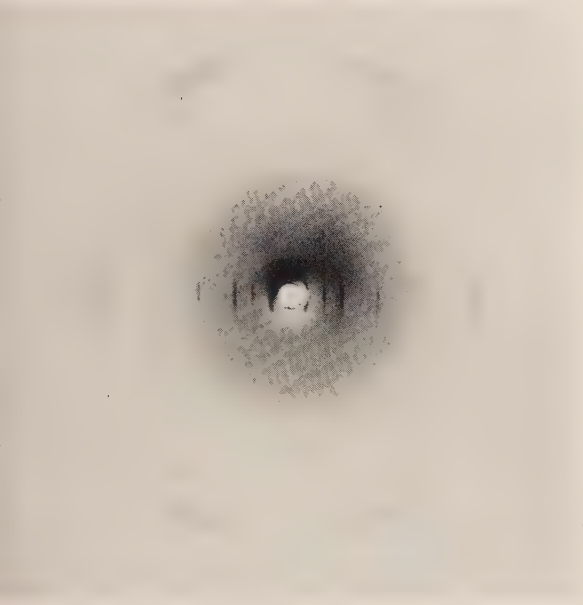
Abb. 14 Innerste Interferenzen von (a) α-Na-Palmitat und von (b) β-Na-Palmitat. (Übereinanderkopiert und vergrößert)

erwiesen ist. Der monokline Winkel ist fast der gleiche, den A. Müller (9) bei der Stearinsäure beobachtet hat und der auch aus optischen Messungen beim Stearinsäureäthylester von uns beobachtet werden konnte. Die Gitterkonstante längs der c-Achse hätte dann den Wert von 52,0 Å, wäre also um 0,3 Å größer als die der α-Form.

Die Auslöschungen der Reflexe auf den Röntgendiagrammen, die Zahl der Moleküle pro Zelle, — die sich aus der gemessenen Dichte und den gemessenen Elementarkanten zu 4 (4,07) berechnet — sowie die Forderung der beiden mit den COONa-Gruppen aneinanderstoßenden in Richtung der c-Achse liegenden Moleküle, die aus der Größe der letzteren folgt, lassen eine Auswahl der in Frage kommenden Raumgruppen zu. Die verbleibenden möglichen Raumgruppen sind C_{2h}^{1} und C_{5h}^{3}, die wahrscheinlichen C_{2}^{3} oder C_{2h}^{3}. (Die Klasse C_s fällt wegen des Fehlens einer Deckoperation für die Moleküle in der c-Achse fort.) C_{2h}^{1} und C_{2h}^{2} dürften nicht in Frage kommen, da

*) Nach dem Verfahren von Brill u. Meyer (4).

in der Richtung (1 1 0) bei verschiedenen Aufnahmen (z. B. auch bei der Aufnahme Abb. 15) ein Identitätsabstand von der Hälfte der Basisflächendiagonale gefunden worden ist. Die Translationsgruppe muß also ($I'_{m'}$) sein. Die Raumgruppe C_2^3 kommt nicht in Frage, weil eine Punktsymmetrie C_s, — die Symmetrie des Moleküls, dessen kettenartige Gestalt wohl keinen Zweifel unterliegen dürfte (4; 9) —, in dieser nicht vorkommt. Die wahrscheinliche Raumgruppe ist also D_{2h}^3. In ihr müssen die beiden aneinanderstoßenden Moleküle den hierin nonvarianten Gitterkomplex C_{2h}^3 bilden, in welchem die Punktsymmetrie C_s als Untergruppe enthalten ist.



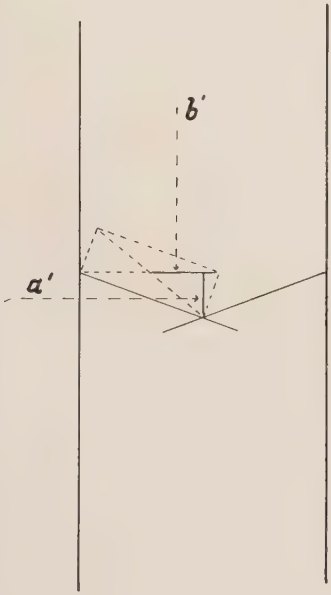


Abb. 15 Abb. 16

Abb. 15 Drehaufnahme um die Blättchenebene, — lange Blättchenachse — des Kristalls auf Abb. 10

Abb. 16 Lage der Basisflächen der Kristallite in dem Kristall der Abb. 10 (schematisch)

Die zu Anfang des Kapitels beschriebenen beiden Erscheinungsformen des β-Stearates sollten sich durch die Lage der bei der Umwandlung entstandenen Kristallite relativ zu äußeren Tracht unterscheiden. Diese Auffassung wurde durch Drehkristallaufnahmen um

die lange Achse der Blättchenebene erwiesen. Die Gitterabstände wiesen die Werte 4,9 und 4,4 auf und entsprechen den Strecken a' und b' auf der Abb. 16; die Basisflächen der Kristallite hatten danach die Lagen, die dem Rechteck auf dieser Abb. entsprechen*).

Zu erklären wäre dann noch die Lamellierung auf Abb. 12. Es können keine Zwillingslamellen sein, denn die Ebene (0 1 0) ist keine Zwillingsebene, die Lamellen zeichnen aber nur diese Richtung aus. Es müssen also Risse sein, die bei der Wärmebehandlung des Kristalls entstanden sind. — Wenn man aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexintensitäten die Teilchengröße berechnet, welche die Verwaschenheit des Reflexes verursachen, erhält man Werte von 0,05 bis 0,1 für die Kantenlänge des als würfelförmig angenommenen Kriställchens. Obwohl die Form des Teilchens eine völlig andere sein dürfte als die eines Würfels, ist daraus dennoch mit Sicherheit zu schließen, daß die Größe der geordneten, beim Zerfall entstandenen Kristallite bemerkenswerterweise die Dimensionen kolloider Teilchen hat.

Bei dem Vergleich der Röntgendiagramme des β-Na-Stearats mit den Aufnahmen von Seifengelfäden erkennt man die Uebereinstimmung der beiden Diagramme leicht. (8) Nur beziehen sich die Gel-Aufnahmen auf Faserdiagramme. Das Seifenhydrogel hat sich also in der β-Form abgeschieden, was auch nicht anders zu erwarten war, denn seine Darstellung erfolgte bei Temperaturen, bei welchen ausschließlich die β-Form stabil ist.

5. Röntgenuntersuchung des Na-Palmitats.

Von Na-Palmitat wurden die Diagramme erhalten, welche in den Abb. 17 und 18 zu sehen sind. Sie demonstrieren ebenfalls deutlich den Unterschied der α- von der β-Form. Die Gitterkonstanten betragen für:

α-Na-Palmitat	a = 8,06;	b = 9,24;	c = 47,70
(α-Na-Stearat	a = 8,04;	b = 9,24;	c = 51,77
β-Na-Palmitat	a = 7,83;	b = 5,40;	d_c = 42,10
(β-Na-Stearat	a = 7,80;	b = 5,33;	d_c = 46,10

*) Aufnahmen, senkrecht zur Rißkante gedreht, zeigten die richtigen Gitterkonstanten.

Abb. 17 Drehaufnahme von α-Na-Palmitat. Drehung um die b-Achse

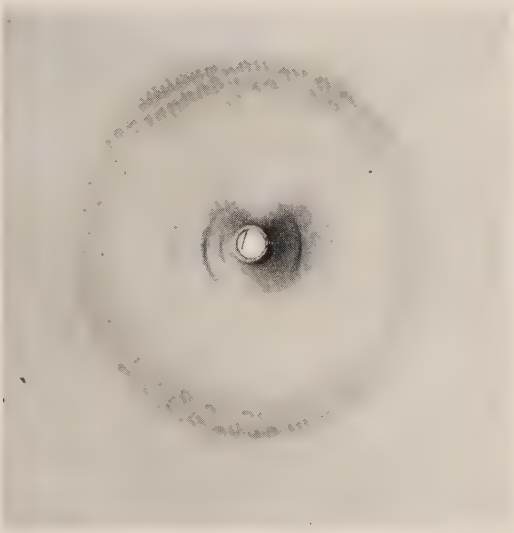


Abb. 18 Drehaufnahme von β-Na-Palmitat. Drehung um die b-Achse

Die kleinen Gitterkonstanten sind fast die gleichen wie beim Na-Stearat, während die großen genau um den Betrag kleiner sind, die den Abständen von 4 Kohlenstoffatomen in einer Paraffinkette entsprechen. (Abstand zweier C-Atome gleich 2,54, Differenz der gemessenen Gitterkonstanten = 5,07 Å, berechneter Abstand = 5,08 Å) Dieses beweist, daß zwei Moleküle in der c-Achse hintereinander angeordnet sind und das die gleiche zickzackförmige Anordnung der Atomkette wie beim Paraffin vorhanden ist.

Der Typ der Aufnahmen 17 und 18, die durch Drehen isolierter Kristalle gewonnen wurden, zeigt, daß die Kristallindividuen offenbar aus zahlreichen mikroskopischen Kristalliten bestehen, die mit hoher Annäherung — aber nicht vollkommen — gleichsinnig orientiert sind.

6. Erörterung der Strukturen und der Ursachen des Auftretens verschieden stabiler Modifikationen sowie des Mechanismus der Umwandlung.

Aus den ausgeführten Untersuchungen kann nun ein zusammenhängendes Bild der beobachteten Vorgänge entworfen werden.

Es ist festgestellt worden, daß die untersuchten Substanzen beim Erhitzen an einem für die Substanz charakteristischen Temperaturpunkte in eine andere Modifikation übergehen. Es bleibt nun zu erörtern, in welchem Verhältnis die beiden Formen zu einander stehen, wie der Mechanismus des Umwandlungsvorgangs ist und welche Bedeutung dem Umwandlungspunkt zukommen könnte. Durch die Anwendung strukturtheoretischer Ueberlegungen auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen ist es möglich, diese Fragen zu klären und die Ursachen der Erscheinungen auf die Eigenart des Moleküls zurückzuführen. — Es ist bekannt, daß die Raumgruppe der α-Form D_{2h}^{9} ist, fernerhin, daß die Zelle 8 Moleküle enthält, wovon zwei derart hintereinander in der c-Achse angeordnet sind, daß immer zwei COONa- und zwei CH_3-Gruppen zusammenstoßen. Da die Raumgruppe eine Spiegelebene parallel zu (0 0 1) hat und an der kettenartigen Anordnung der CH_2-Gruppen kein Zweifel sein dürfte, müssen die Moleküle in der in Abb. 20 a gezeigten Weise hintereinander angeordnet sein. Wenn man die Ebene (0 0 1), die Basisebene des rhombischen Quaders darstellt, müssen sich die

darauf senkrecht stehenden Ketten gemäß der durch die Raumgruppe geforderten Symmetriebedingungen in einer in Abb. 21 a veranschaulichten Weise projizieren. (Diese Darstellung ist schematisch und nicht maßstäblich.)

Die β-Form gehört zur Raumgruppe C_{2h}^{5}, und es sind 4 Moleküle in der Zelle enthalten. Es müssen ebenfalls zwei Moleküle in Richtung der c-Achse durch eine Deckoperation verbunden sein, die ebenfalls die Forderung erfüllt, daß jeweils 2 COONa- und 2 CH_3-Gruppen aneinanderstoßen. Das Raumsystem enthält als Deckoperation eine zweizählige Achse in Richtung der b-Achse, so daß die aneinanderstoßenden Moleküle dem Sinne nach nur in der in Abbildung 20 b gezeigten Weise angeordnet sein können. Ihre Projektionen auf die Ebene (0 0 1) ergeben das Bild in Abb. 21 b.

Eine besonders übersichtliche Darstellung erhält man, wenn man die beiden aneinanderstoßenden Moleküle als eine Einheit, — als Doppelmoleküle —, betrachtet. In der rhombischen Zelle benötigte man zur Unterbringung der 4 Doppelmoleküle eine 4-zählige Lage. Dieselbe kommt mit den Koordinaten (xyO) vor und fordert von dem Doppelmolekül, daß es parallel zu (0 0 1) eine Symmetrieebene besitzt. (Deshalb Schema Abb. 20 a.) In dem monoklinen Raumsystem braucht man für zwei Doppelmoleküle eine 2zählige Lage, welche aber hier keinen Freiheitsgrad hat und von dem Doppelmolekül die Symmetrie C_{2h} (1 2-zählige Achse, senkrecht auf einer Symmetrieebene und 1 Symmetriezentrum) fordert. Es bleibt nur die Möglichkeit des Schemas Abb. 20 b.

Der Unterschied zwischen den beiden Modifikationen äußert sich somit nicht nur in der Zugehörigkeit zu verschiedenen Kristallsystemen, verschiedenen Gitterabständen und verschiedenen Molekülzahlen pro Zelle, sondern auch in der Eigensymmetrie des als Kristallmolekül anzusehenden Doppelmoleküls. Dieses Kristallmolekül scheint jedoch nicht nur formelle Vorteile in bezug auf die Betrachtungsweise zu bieten, sondern es kommt ihm auch eine physikalische Bedeutung zu.

Bei dem Bau des Kristallgitters sind 2 Arten der Gitterbindung, nämlich Ionenbindung und Bindung durch Molkohäsion, beteiligt. Ionenbindung liegt zweifelsohne innerhalb der Carboxalkali-Gruppe vor; sie bestimmt ebenfalls die Attraktionskräfte, wenn Carboxalkali-

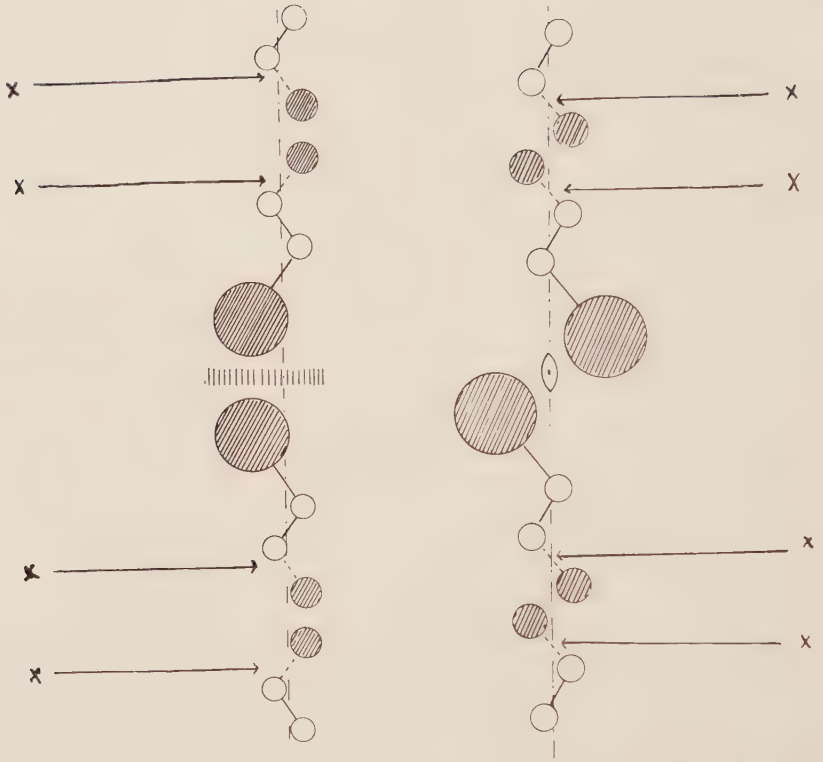


Abb. 19

Schematische Darstellung der in der c-Achse aneinanderstoßenden Moleküle
a: α-Na-Stearat; b: β-Na-Stearat

Es bedeuten: die großen schraffierten Kreise, COONa-Gruppen
die kleinen schraffierten Kreise, CH_3-Gruppen
die nicht ausgefüllten Kreise, CH_2-Gruppen

Der Uebersichtlichkeit wegen wurden in der schematischen Darstellung bei x eine Reihe von CH_2-Gruppen fortgelassen.

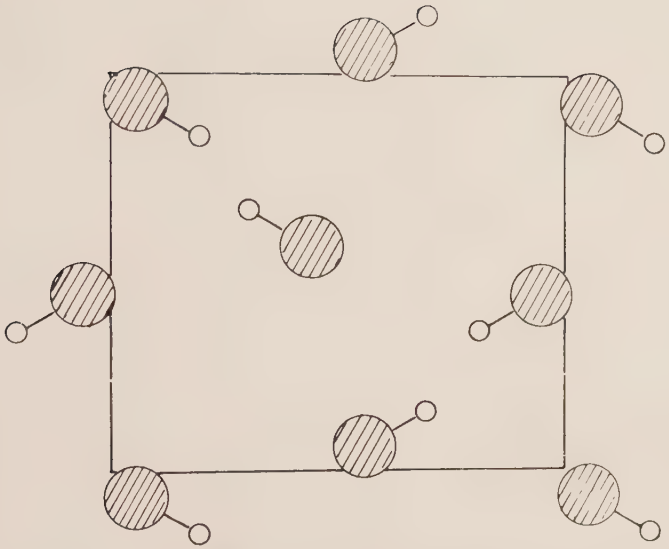


Abb. 20 Basisfläche der Elementarzelle des α-Na-Stearats

Es bedeuten: die schraffierten Kreise, Projektionen der COONa-Gruppen
die kleinen nicht ausgefüllten Kreise, Projektionen der
Kohlenwasserstoffketten

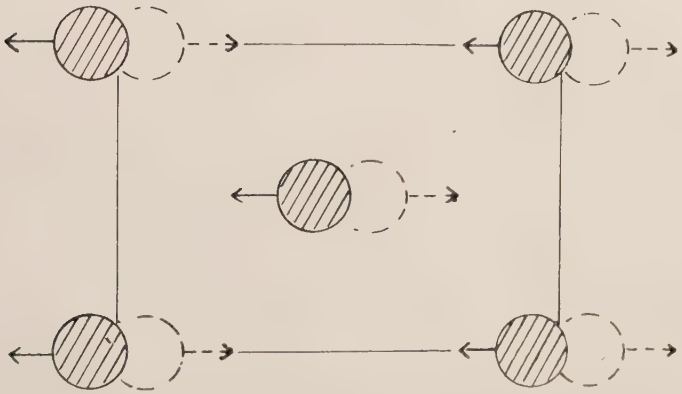


Abb. 21 Basisfläche der Elementarzelle des β-Na-Stearats

Es bedeuten: die schraffierten Kreise, Projektionen der COONa-Gruppen
über, die gestrichelten Kreise dieselben unter der Papierebene;
die Pfeile, die Richtungen der Kohlenwasserstoffketten.

Gruppen im Gitter zusammenkommen. Die hier wirkenden Kräfte müssen die der polaren Bindung entsprechende beträchtliche Größe besitzen. Die Molkohäsion als zweite Art der Bindung hält die Moleküle unter sich zusammen und ist erfahrungsgemäß geringer als die erste Art der Bindung. Es ist sicher, daß die Festigkeit der Bindung der Natriumatome, die aneinanderstoßend das Doppelmolekül bilden im Falle der polar ausgeglichenen Bindung (3-Form; vergl. S. 34), größer ist, als die Festigkeit der seitlichen Bindung der nebeneinanderliegenden Moleküle. Daraus erklärt sich unter anderem die Beobachtung von Thiessen und seinen Mitarbeitern (10), daß bei einer bestimmten Temperatur die Molekülketten in einer Kristallrichtung, — in der ihres größten seitlichen Abstandes —, Schwingungen ausführen, während die Länge der Doppelmoleküle unverändert bleibt. Von uns wurde beobachtet, daß bei 130° das Na-Stearat unter Beibehaltung seiner äußeren Gestalt optisch einachsig wird, was auf eine noch höhere Beweglichkeit in den seitlichen Abständen, wahrscheinlich auf Schwingungen in zwei Richtungen — vielleicht innerhalb eines definierten Rotationskörpers — zurückzuführen sein dürfte. Der amorphe Zustand wird aber erst bei 260° nach Durchlaufen des kristallin-flüssigen erreicht. Wenn überhaupt, so kann die Lösung der Bindung des Doppelmoleküls erst bei weit höheren Temperaturen erfolgen, als die Aufhebung der seitlichen Bindungen, die offensichtlich erheblich leichter beeinflußbar sind. Es muß im Gesamtverband der Moleküle im Kristall nach der Valenzbindung der Einzelatome die Bindung der Doppelmoleküle unter sich als die stärkste angesprochen werden.

Ob man tatsächlich von einer Molekülverbindung sprechen kann, bleibe dahingestellt, bis man weiß, ob die Doppelmoleküle auch außerhalb des Kristallverbandes existieren*). Die kolloide Natur der Seifen in wässeriger Lösung läßt diese Frage nicht ohne weiteres beantworten, da immer nur kristalline Molekülaggregate von kolloiden Dimensionen auftreten. Auch bei Lösungen in organischen Lösungsmitteln spielen Sekundärerscheinungen, die mit dem Dipolcharakter zusammenhängen, eine wesentliche Rolle. Die Fettsäuren kristallisieren wie die Seifen, indem 2 COOH-Endgruppen aneinanderstoßen.

*) Gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Doppelmoleküle in Lösungen: Vgl. (16).

(4.) Bei ihnen hat Broughton (11) in Hexadekanlösungen Assoziationen beobachtet, welche er durch das seitliche Zusammenlegen der langen Ketten erklärt. Wie weit dieses zutrifft, und ob nicht auch die Bildung einer Molekülverbindung in der beschriebenen Art dabei eine Rolle spielt, bleibt dahingestellt.

Jedenfalls ist es berechtigt, im Gitter der stabilen β-Form die beiden aneinanderstoßenden Moleküle als eine fester zusammengehörige Einheit, — als Molekülverbindung —, zu betrachten. Der wesentliche Unterschied der beiden verschieden stabilen Modifikationen würde darin bestehen, daß die Doppelmoleküle in einem der cis-trans-Isomerie ähnlichen Verhältnis stünden. Man könnte sie als cis-trans-Assoziations-Isomerie bezeichnen, im Anklang an die von Hertel (12) gefundene Art der Isomerie. Wie weit diese Analogiebezeichnung berechtigt ist, zeigt die gute Erklärbarkeit der Ursache des Auftretens der beiden Formen (s. w. u.); im übrigen hat sie mit der wirklichen cis-trans-Isomerie nicht nur das Anschauliche gemein, sondern auch die energetischen Definitionen sind dem bekannten Falle durchaus analog.

Die Ausführung über die Größe der Bindungskräfte, die das Doppelmolekül zusammenhalten, führen zu einer einfachen Deutung der Ursachen des Vorliegens zweier verschieden stabiler Modifikationen der fettsauren Salze und ihrer Umwandlungen. Die Erklärung für die Instabilität der einen und die Stabilität der anderen Form ergibt sich aus dem Vorhandensein einer Ionenbindung zwischen dem Natriumatom und dem Fettsäurerest. Offensichtlich stellt diese Ionenbindung einen Dipol dar, in welchem dem Natriumatom positiver Charakter und dem Fettsäurerest als Gesamtheit negativer Charakter zukommt*).

Bei der Molekülage der β-Form dürften die Dipole nach dem Schema der Abb. 22 a angeordnet sein, bei der α-Form sich in der in Abb. 12 b gezeigten Weise gegenüberstehen.

Nach den quantentheoretischen Erwägungen über die Natur der Kohäsionskräfte, die von London angestellt wurden, besitzen der Polarisationseffekt und der Orientierungseffekt im allgemeinen nur die Größe von Korrekturgliedern; hier dürfte jedoch wegen der Un-

*) Der negative Pol dürfte räumlich auf die COO^--Gruppe beschränkt sein.

symmetrie der Ladungsverteilungen im Molekül dem Orientierungseffekt ein beträchtlicher Einfluß zukommen. Bei der β-Form, wo die Dipole sich absättigen, bildet das Doppelmolekül einen Quadrupol. Ihr käme wegen der energieärmsten Lage der Moleküle eine außerordentliche Stabilität zu, was den beobachteten Tatsachen entspricht. Hiermit ist auch die Tendenz, diesen Zustand zu erreichen und beizubehalten, durchaus erklärt. Die α-Form entspräche einem Zustand, in welchem die Dipolmomente ihre maximale gegenseitige Abstoßung bewirken. Das tatsächliche Bestehen eines Gitters, in welches sich die α-Form einbaut, wird aber durch die seitlichen Attraktionen ermöglicht, die zwischen den langen Ketten wirksam sind, ähnlich wie es bei den Paraffinen selbst der Fall ist. Dieses Bild entspricht dem instabilen Zustand. Die Symmetrielage der Doppelmoleküle wird durch die gegenseitige Abstoßung der Dipole bedingt.

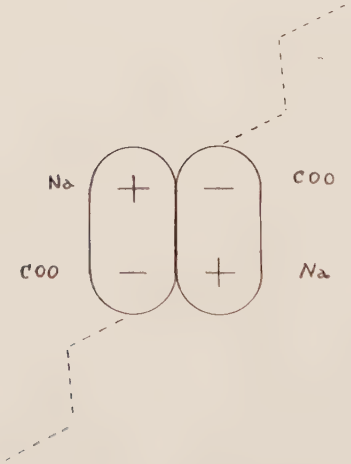


Abb. 22a

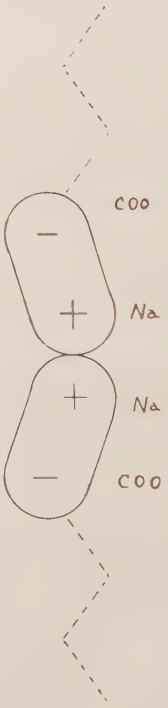


Abb. 22b

Lage der Dipole im Doppelmolekül

a: α-Form

b: β-Form

Aus der Erklärung des Wesens der Stabilitätsverhältnisse erfolgt nun von selbst die Erklärung der Umwandlungstendenz, der Irreversibilität der Umwandlung und der Entstehungsmöglichkeiten.

Eine Rückumwandlung müßte hiernach bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen von vornherein ausgeschlossen sein; bei höheren Drucken und höheren Temperaturen könnte allerdings der Orientierungseffekt der Dipole zu Gunsten einer dichteren Anordnung der Moleküle überwunden werden, so daß ein Gleichgewicht der beiden Formen und auch eine Rückbildung der α-Form eintreten könnte.

Die tatsächlich mögliche Isolierung der α-Form in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Lösungsmittels läßt ebenfalls eine Deutung durch die Dipoleigenschaften der Moleküle zu. Da der Aethylalkohol selbst ein beträchtliches Dipolmoment besitzt, kann bei den gelösten Molekülen eine Assoziation zwischen den Seifenmolekülen und dem Alkoholmolekül in der Weise erfolgen, daß der Alkoholdipol den Seifendipol absättigt. Bei der Kristallisation können sich die Seifenmoleküle nun nicht mehr gegenseitig zur trans-Form absättigen, da die Dipole durch das Alkoholmolekül verbaut sind. Die Gitterbindung wird dann durch die seitlichen Attraktionen der langen Ketten zustande kommen und zur α-Form führen. Gestützt wird diese Anschauung dadurch, daß aus einem Lösungsmittel mit nicht geladenen Molekülen, wie Benzol, in welchem die Seife in sehr geringem Maße löslich ist, sich immer nur die β-Form abscheidet.

Die eingangs erwähnte Vermutung, daß die Umwandlung durch eine Aenderung des Schwingungszustandes der Moleküle ermöglicht wird, ist in dem Augenblick verständlich, wo man sich den Mechanismus der Umwandlung klar macht. Die β-Form kann aus der α-Form nur dadurch entstehen, daß sich die beiden Moleküle um ihre Längsachse verdrehen*). Die Schwingungsart, die am ehesten die Dipole aus der Lage ihrer maximalen Abstoßung herausbringt, ist die Rotation der Moleküle um ihre lange Achse. Daß die kettenartigen Moleküle derartige Schwingungen ausführen können, ist bekannt (13, 14). Das geringe Drehmoment in bezug auf die lange Achse gibt ihnen die Möglichkeit dazu (15). Mit steigender Temperatur werden die

*) Eine andere Entstehungsmöglichkeit, wie z. B. die zweier Translationen sämtlicher Moleküle in zwei entgegengesetzten Richtungen ist mit dem Gleichverteilungsprinzip der Energie nicht vereinbar.

Moleküle also immer größere Oszillationen ausführen; damit kommen sie in Lagen, wo sie immer stärker gegeneinander verdreht sein werden, denn die Schwingungsphasen werden der Wahrscheinlichkeit nach nicht gleich sein. Bei einem bestimmten Grad der gegenseitigen Verdrehung werden die Moleküle aber in der Lage sein, in den stabilen Zustand überzuspringen. Hiermit erhält aber der Umwandlungspunkt der Modifikationen seine Bedeutung. Er ist als der Temperaturpunkt definiert, an welchem die Amplituden der gegenseitigen Verdrehung zweier Moleküle so groß werden, daß ihnen die Möglichkeit gegeben ist, in die stabile Lage überzuspringen.

Die zur Bildung der β-Form notwendige gegenseitige Verdrehung ist also von der Oszillationsamplitude abhängig. Da diese Amplitude für einen gegebenen Gitterzustand nur noch von der Temperatur abhängig sein kann, muß sie bei einer bestimmten Temperatur jene notwendige Größe erreichen, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Weiterhin ist die Amplitude abhängig von den seitlichen Attraktionen der Molekülketten im Gitter. Sie wird um so größer sein, je geringer die seitliche Attraktion ist. Die Amplitude wird also bei verschiedenen Kettenlängen bei verschiedenen Temperaturen erreicht werden, da die Größe der seitlichen Attraktionen offenbar von der Kettenlänge der Moleküle abhängig ist. Das einfachste Beispiel hierfür sind die Schmelzpunkte der homologen Reihen der Paraffine und Fettsäuren sowie die Wärmetönungen der genotypischen Umwandlungen (7). Bei gleichen Gittertypen, gleichen Gitterkonstanten für die seitlichen Abstände der Moleküle sollte man also ein Symbatgehen der Kettenlänge mit der Umwandlungstemperatur erwarten. In der Tat steigt die Umwandlungstemperatur fast genau um den proportionalen Betrag an, um die die Länge der Molekülketten vergrößert wird (siehe Tabelle 1).

Dieses Bild von dem Mechanismus der Umwandlung ist dem analog, das man sich vom Entstehen einer neuen Phase beim Schmelzpunkt machen kann. Sähe man von dieser Vorstellung ab, so müßten, dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz zufolge, auch bereits vor dem Umwandlungspunkt einige Moleküle die erforderliche Amplitude besitzen, ähnlich der Auflockerung eines Gitters unterhalb des Schmelzpunktes. (Platzwechselvorgänge.) Diese Moleküle müßten in die stabile Form überspringen und der Kristall sich

nach einer entsprechend längeren Zeit vollständig umwandeln. Diese Bildungsgeschwindigkeit müßte definitionsgemäß der Anzahl der Moleküle mit der geforderten Amplitude proportional sein. Das würde aber bedeuten, daß die Umwandlung über ein Temperaturgebiet „verschmiert" sein und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig sein müßte. Jedoch ist unterhalb des Umwandlungspunktes n i e eine Umwandlung beobachtet worden. Es muß demnach, — völlig analog dem Schmelzen, ein bestimmter A n t e i l der Moleküle die notwendige Amplitude besitzen, damit das alte Gitter zusammenbrechen kann. Nur dadurch wäre die Schärfe des Umwandlungspunktes erklärt. Die Abhängigkeit von der Anzahl der erregten Moleküle würde aber bedeuten, daß in dem Umwandlungspunkte ein Gleichgewicht erreicht wird. Da aber in diesem Punkt zwischen den beobachteten Modifikationen allem Anschein nach kein Gleichgewicht herrscht, bleibt nur noch die Möglichkeit, daß eine intermediäre flüssige Phase gebildet wird, die mit der α-Form ins Gleichgewicht kommen kann, und die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt. Wie diese Verhältnisse im einzelnen liegen, ist aus diesen Untersuchungen nicht zu ersehen, möglicherweise könnten Röntgenuntersuchungen in dem betreffenden Temperaturgebiet eine Aufklärung bringen.

Nach den hier entwickelten Anschauungen wird die Struktur der fettsauren Salze bei verschiedenen Temperaturen durch den Einfluß bedingt, den die Ionenbindung der polaren COONa-Endgruppe auf die Einstellung der Moleküle im Gitter ausübt.

Ob sich die Ergebnisse auf die Verhältnisse der Modifikationen bei den Fettsäuren selbst anwenden lassen, läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen. Nach F. D u p r é L a T o u r (6) gehören beide Fettsäuremodifikationen dem monoklinen System an und enthalten beide 4 Moleküle pro Zelle, es liegen also ganz andere kristallographische Verhältnisse vor. Es ist aber doch wahrscheinlich, daß auch hier die Ursache des Polymorphismus in der Polarität der Endgruppen des Moleküls zu suchen ist; denn es treten nur dann bei den ähnlich gebauten Stoffen verschiedene Modifikationen auf, wenn sie derartige Endgruppen enthalten. Die Paraffine selbst bilden keine verschiedenen Formen, sie gehen nur in Rotationen über (13). Die Alkohole rotieren auch noch vollständig (14), die Form, die sich beim Rotieren bildet und nach Aufhören der Rotation stabil bleibt, ist aber

eine andere als die ursprüngliche. Bei den Fettsäuren treten keine vollständigen Rotationen mehr auf, wohl aber existiert, genau wie bei den fettsauren Salzen, eine instabile Form, die durch Erhitzen in die stabile übergeführt werden kann.

Wahrscheinlich ist auch, daß es bei den Fettsäuren 2 Arten von Doppelmolekülen gibt, die in einem gleichen oder ähnlichen (cis-trans) Verhältnis stehen, wie es bei den Salzen der Fall ist. Es läßt sich dann z. B. die Gleichheit der Neigung der Molekülketten zur Basisebene der stabilen (trans) Form von Fettsäure und fettsaurem Salz verstehen. Die Fettsäure braucht aber im Vergleich zu den Seifen wegen der anderen Größe des Dipolmoments der Endgruppen und auch wegen ihrer gewiß verschiedenen räumlichen Anordnung nicht die gleichen kristallographischen Verhältnisse in bezug auf die Anordnung der cis- zur trans-Form zu besitzen.

Zusammengefaßt ergeben die Ueberlegungen über die Eigenschaften und Erscheinungen des Polymorphismus bei festen fettsauren Natriumsalzen folgendes Bild: Der Aufbau des Gitters wird durch das Zusammenwirken der beiden Bindungsarten, — Molekül- und Ionenbindung —, bedingt. Der starke polare Charakter der Ionenbindung der Endgruppen beeinflußt durch einen Orientierungseffekt die Kohäsion, die Stabilität und den Bau des Gitters. Die verschiedenen Formen sind nun dadurch bedingt, daß entweder die Molkohäsion allein, diese und der Orientierungseffekt zusammen oder der letztere allein wirksam sind. Im ersten Falle entspricht der Bindungszustand dem des Paraffingitters, er ist in der α-Form der Seife verwirklicht. Der zweite Zustand, — durch das Zusammenwirken der beiden Effekte gleichzeitig der stabilste —, entspricht dem Fettsäuregitter oder der β-Form der Seife. Der dritte Fall ist bei steigenden Temperaturen realisierbar, wo die Molkohäsion gegenüber dem Orientierungseffekt immer mehr zu vernachlässigen ist.

Zusammenfassung.

Es wurde sehr reines kristallisiertes Na-Stearat, Na-Palmitat und Na-Myristat dargestellt, wobei vom Na-Stearat Einkristalle erhalten wurden. Von diesem, wie vom Na-Palmitat wurden die Größen der Elementarzellen röntgenographisch bestimmt, beim Na-Stearat konnte die Strukturanalyse bis zur Raumgruppe durchgeführt werden.

Es wurde festgestellt, daß die fettsauren Na-Salze in 2 Modifikationen vorkommen, von denen eine (β) beim Erhitzen aus der anderen (α) entsteht. Diese Umwandlung ist nicht reversibel, es tritt aber ein scharfer Umwandlungspunkt auf.

Von der β-Modifikation konnte, — ebenfalls röntgenographisch —, festgestellt werden, daß sie dem monoklinen System angehört, auch konnte die Raumgruppe festgelegt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß der wesentliche Unterschied der beiden Modifikationen darin besteht, daß 2 mit den COONa-Endgruppen aneinanderstoßende Moleküle sich einmal in cis-, das andere Mal in trans-Stellung gegenüberstehen. Aus der dadurch bedingten gegenseitigen Stellung der Moleküldipole ergeben sich die Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen. Die Ursache der Umwandlung ist dadurch geklärt, daß sich die Moleküle durch Rotation gegenseitig verdrehen und in die stabile Lage einspringen können. —

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen für die weitgehende liebenswürdige Unterstützung dieser Arbeit sowie für die mannigfaltigsten Anregungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Na-Stearat, Klasse D_{2h}

Indizierungstabelle.

$$\frac{1}{d^2} = 0{,}01545\ h^2 + 0{,}0117\ k^2 + 0{,}000375\ l^2$$

Intens.	Ind.	$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.
m.	0 0 2	0,00085	0,00088
st.	0 0 3	0,00199	0,00199
m.	0 0 4	360	358
st.	0 0 5	553	555
m.	0 0 7	0,0108	0,0108
schw.	0 0 8	140	142
schw.	0 0 9	184	182
	bis (0 0 1 9)		
s. st.	0 2 0	0,0278	0,0278
schw.	0 2 3	299	298
m.	0 4 0	0,111	0,111
schw.	0 4 3	1213	1210
s. schw.	1 1 0	0,0159	0,0161
m.	1 2 0	370	370
schw.	1 3 0	718	718
s. schw.	1 4 0	0,1215	0,1212
s. schw.	1 5 0	198	190
s. schw.	1 2 3	0,0386	0,0388
s. schw.	1 2 5	420	424
s. st.	2 0 0	0,0365	0,0365
m.	2 0 3	386	386
schw.	2 0 5	422	421
s. schw.	2 0 7	481	478
s. st.	2 1 0	0,0474	0,0472
st.	2 2 0	642	643
st.	2 3 0	985	990
m.	2 4 0	0,1480	0,1472
m.	2 1 3	0,0493	0,0492
schw.	2 1 5	529	528
s. schw.	2 1 7	580	582
schw.	2 2 3	0,0699	0,0693
s. schw.	2 2 5	735	730
m.	3 2 0	0,107	0,110
s. schw.	3 2 3	109	112
s. s. schw.	3 2 5	117	116
m.	4 2 0	0,176	0,175

Na-Stearat, Klasse C_{2h}

$$\frac{1}{d^2} = 0{,}0209\ h^2 + 0{,}0360\ k^2 + 0{,}00047\ l^2 - 0{,}0029\ hl$$

Intens.	Ind.	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
m.	0 0 2	0,00112	0,00111
st.	0 0 3	246	253
m.	0 0 4	383	379
st.	0 0 5	696	698
schw.	0 0 6	0,0103	0,0100
m.	0 0 7	130	136
s. st.	2 0 0	0,0498	0,0495
st.	4 0 0	0,192	0,196
st.	0 2 0	0,0851	0,0853
m.	0 4 0	0,346	0,340
s. st.	1 1 0	0,0335	0,0336
schw.	3 1 0	0,131	0,134
schw.	2 0 3	0,0520	0,0522
	2 0 5		0,0957
s. schw.	2 0 6	0,0975	0,100
	0 2 3		0,880
schw.	0 2 4	0,888	0,897
m.	2 2 0	0,212	0,209

Literaturverzeichnis

(1) Zsigmondy u. Bachmann, Koll. Z. 11, 145 (1912)
Mc Bain u. Salmon, Proc. Roy. Soc. A 98, 395 (1921).
(2) Thiessen u. Spychalski Z. Phys. Chem. A 156, 435 (1931).
(3) Smith, Journ. chem. Soc. London 802 (1931).
(4) Brill u. Meyer, Z. f. Krist. 67, 570 (1928).
(5) E. Franke, Z. f. phys. Chem. (B) 31, 454 (1936).
(6) Dupré La Tour, Ann. Phys. 18, 199 (1932).
(7) Thiessen u. v. Klenck, Z. phys. Chem. A 174, 335 (1935).
(8) Tammann, Aggregatzustände (Aufl. 1920).
(9) A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 114, 542 (1927).
(10) Thiessen u. Ehrlich, Z. phys. Chem. A. 165, 453 (1933).
(11) Broughton, Transact. Farad. Soc. 30, 367 (1934).
(12) Hertel, Ber. chem. Ges. 61, 1549 (1928).
(13) A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 138, 514 (1932).
(14) Bernal, Z. f. Krist. 83, 153 (1932).
(15) Pauling, Phys. Rev. (11) 36, 430 (1930).
(16) Jander u. Weitendorf, Z. f. angew. Chem. 47, 197 (1934).

Lebenslauf

Am 10. September 1911 wurde ich, Joachim Stauff, als Sohn des Kaufmanns Paul Stauff und seiner Ehefrau Klara geb. Labude in Berlin-Charlottenburg geboren. Nach dem Besuch des Kant-Realgymnasiums zu Berlin-Karlshorst und der städtischen Oberrealschule zu Bielefeld legte ich Ostern 1929 die Reifeprüfung ab. Um mich dem Studium der Chemie zu widmen, belegte ich auf der Universität und der Techn. Hochschule zu Berlin. Nach je 2 Semestern Studiums an den Universitäten Göttingen und München, legte ich im März 1933 den ersten Teil des chem. Verbandsexamens ab. Nach einem weiteren Semester in München begab ich mich wieder nach Göttingen, wo ich im Dezember 1934 den zweiten Teil des Verbandsexamens bestand. Im Januar 1935 begann ich mit der Ausführung der vorliegenden Dissertation am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Thiessen. Im Januar 1936 konnte ich die Arbeit abschließen.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren Eucken, Fajans, Gerlach, K. A. Hofmann, Hönigschmid, G. Jander, W. Prandtl, Pohl, Schlenck, Thiessen, Westphal, Wieland und Windaus.